

## ⑫ 特許公報(B2)

昭60-12233

⑤ Int. Cl. <sup>1</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公告 昭和60年(1985)3月30日
B 32 B 15/08	1 0 4	2121-4F	
// B 32 B 27/36		6921-4F	
C 08 L 67/00		6911-4J	発明の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 ポリエステル積層物

⑮ 特 願 昭55-47637

⑯ 公 開 昭56-144150

⑰ 出 願 昭55(1980)4月10日

⑱ 昭56(1981)11月10日

⑲ 発 明 者 小 寺 宣 一 京都市伏見区桃山毛利長門西町62番地の2  
⑲ 発 明 者 永 井 博 大津市本堅田町1300番地の1  
⑲ 発 明 者 水 村 裕 滋賀県滋賀郡志賀町高城434番地の17  
⑲ 発 明 者 三 宅 英 男 大津市あかね町17番13号  
⑲ 出 願 人 東洋紡績株式会社 大阪市北区堂島浜二丁目2番8号  
審 査 官 植 野 浩 志

1

2

## ⑳ 特許請求の範囲

1 金属、プラスチックあるいは繊維の表面に下記ポリエステル樹脂水系分散体を塗布し、その塗布面上に、ジカルボン酸成分のうち、少くとも40モル%がテレフタル酸からなり、グリコール成分が脂肪族グリコールからなる無溶剤型ポリエステル樹脂あるいはポリエステルフィルムを積層してなる積層体。

ポリエステル樹脂水系分散体

(A)ジカルボン酸成分がスルホン酸金属塩基を含むし芳香族ジカルボン酸50~99.5モル%、脂肪族または脂環族ジカルボン酸49.5~0モル%およびスルホン酸金属塩基含有芳香族ジカルボン酸0.5~10モル%からなり、グリコール成分が炭素数2~8の脂肪族グリコールまたは／および炭素数6~12の脂環族グリコールまたは／およびビスフェノールAのエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド付加物からなるポリエステル樹脂と(B)沸点が60~200℃の水と相溶性のある有機化合物および(C)水とからなり、かつ(A)、(B)および(C)が式1)および2)の配合比を満足する。

式1) (A)/(B)/(C)=10~70/2~40/20~88 (重量比)

式2)  $0.02 \leq (B) / [(B) + (C)] \leq 0.66$  (重量比)

2 特許請求の範囲1に記載した水系分散体にアミノ樹脂、エポキシ化合物およびイソシアネート

化合物の群より選ばれた1種以上の化合物を配合してなることを特徴とする特許請求の範囲1に記載したポリエステル積層物。

## 発明の詳細な説明

本発明は密着性および耐水性に優れたポリエステル積層物に関する。

従来より塗料、接着剤および各種バインダーの分野では有機溶剤に樹脂を溶解した溶解品が使用されてきている。しかしながら有機溶剤の使用は環境汚染、省資源などの観点から改善が求められている。塗料ではその方法として無溶剤型のホットメルト・コーティング法あるいは水系コーティング法などが提案されてきている。ところがホットメルト・コーティング法の欠点は、樹脂の熔融粘度が従来の有機溶剤に溶解した樹脂に比べ大巾に高いため被塗物に対するぬれが悪く、得られた積層体は低い密着性しか示さず実用上その改良が求められている。一方水系コーティング法の欠点は水系コーティングに用いられる樹脂の耐水性が悪く、積層物を水中あるいは温水中に浸漬しておくくと剥離してくるという欠点があり、とりわけ被塗物が金属の場合には耐蝕性が悪く、容易に錆が発生してくるためその改良が求められていた。

本発明者達は既に優れた耐水性を有するポリエステル樹脂水系分散体を見出し、提案した。しかし水性分散体を主体にした塗料、接着剤あるいは各種バインダーでは20μ以上の厚膜にコーティン

グすることが困難なため、高度の耐久性、密着性、耐湿性が得られない。そのため20 $\mu$ 以上の厚膜を得ようとする2～5回程コーティングを繰り返す必要があり、より簡略な方法により高度の性能を有するものが求められていた。

そこで本発明者達は更に研究を続けポリエステル樹脂水系分散体をコーティングした後、更に無溶剤型ポリエステル樹脂をコーティングするかポリエステルフィルムをラミネートすることにより優れた耐久性、密着性、耐水性を有する積層物が得られることを見出し本発明に到達した。

すなわち本発明は金属、プラスチックあるいは繊維の表面に下記ポリエステル樹脂水系分散体を塗布し、その塗布面上に、ジカルボン酸成分のうち少くとも40モル%がテレフタル酸からなり、グリコール成分が脂肪族グリコールからなる無溶剤型ポリエステル樹脂あるいはポリエステルフィルムを積層してなる積層体である。

ポリエステル樹脂水系分散体

(A)ジカルボン酸成分がスルホン酸金属塩基を含有しない芳香族ジカルボン酸50～99.5モル%、脂肪族または脂環族ジカルボン酸49.5～0モル%およびスルホン酸金属塩基含有芳香族ジカルボン酸0.5～10モル%からなり、グリコール成分が炭素数2～8の脂肪族グリコールまたは／および炭素数6～12の脂肪族グリコールまたは／およびビスフェノールAのエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド付加物からなるポリエステル樹脂と(B)沸点が60～200℃の水と相溶性のある有機化合物および(C)水とからなり、式1および2の配合比を満足する。

$$\text{式1)} \quad (A)/(B)/(C) = 10 \sim 70 / 2 \sim 40 / 20 \sim 88 \quad (\text{重量比})$$

$$\text{式2)} \quad 0.02 \leq (B) / [(B) + (C)] \leq 0.66$$

(重量比)

本発明の積層物はポリエステル樹脂水系分散体を下塗り層とすることにより、耐久性、密着性および耐水性に優れる。また下塗り層としてポリエステル樹脂水系分散体を塗布するという簡略な方法により、高度な性能を有する積層物が得られるという特徴を有する。

本発明に用いる金属とは、鉄、アルミニウム、スズ、鉛、亜鉛等であり、形状は平板あるいは円型パイプ等、各種形状のものである。これらの金

属は必要により表面処理されていてもよい。具体的には冷間圧延鋼板、リン酸亜鉛処理鋼板、トタン板、ブリキ板、アルミニウム板などがある。プラスチックとはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリ塩化ビニルなどであり、形状はフィルムまたはシート等である。また繊維とはポリアミド、ポリエステル等の合成繊維、綿、羊毛等の天然繊維等であり、形状は織物、編物、不織布等である。

本発明であらかじめ下塗り層として塗布されるポリエステル樹脂水系分散体は、(A)ジカルボン酸成分がスルホン酸金属塩基を含有しない芳香族ジカルボン酸50～99.5モル%、脂肪族または脂環族ジカルボン酸49.5～0モル%およびスルホン酸金属塩基含有芳香族ジカルボン酸0.5～10モル%からなり、グリコール成分が炭素数2～8の脂肪族グリコールまたは／および炭素数6～12の脂環族グリコールまたは／およびビスフェノールAのエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド付加物からなるポリエステル樹脂と(B)沸点が60～200℃の水と相溶性のある有機化合物および(C)水とからなり、式1および2の配合比を満足するものである。

$$\text{式1)} \quad (A)/(B)/(C) = 10 \sim 70 / 2 \sim 40 / 20 \sim 88 \quad (\text{重量比})$$

$$\text{式2)} \quad 0.02 \leq (B) / [(B) + (C)] \leq 0.66$$

(重量比)

上記ポリエステル樹脂(A)はジカルボン酸成分がスルホン酸金属塩基を含有しない芳香族ジカルボン酸50～99.5モル%、望ましくは70～99.5モル%、脂肪族または脂環族ジカルボン酸49.5～0モル%、望ましくは29.5～0モル%およびスルホン酸金属塩基含有芳香族ジカルボン酸0.5～10モル%、望ましくは1.0～6モル%からなり、グリコール成分が炭素数2～8の脂肪族グリコールまたは／および炭素数6～12の脂環族グリコールまたは／およびビスフェノールAのエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド付加物からなるポリエステル樹脂である。

スルホン酸金属塩基を含有しない芳香族ジカルボン酸としては例えばテレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等を挙げることができる。これらのスルホン酸金属塩基を含有しない芳香族ジカルボン酸は

ジカルボン酸成分の50~99.5モル%であることが必要である。50モル%未満の場合には下塗り層であるポリエステル樹脂の機械的強度および密着性が劣り、好ましくない。99.5モル%を越えるとポリエステル樹脂が系に分散しなくなる。

脂肪族または脂環族ジカルボン酸としては例えばコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸等を挙げることができる。脂肪族または脂環族ジカルボン酸はポリカルボン酸成分の49.5~0モル%である。49.5モル%を越えると、耐水性、塗膜強度が低下し、粘着性が表われる。さらにp-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸あるいはヒドロキシピバリン酸、γ-ブテロラクトン、ε-カプロラクトン等を必要により使用することができる。また必要により、トリメリット酸、ピロメリット酸等の3官能以上のポリカルボン酸を全ポリカルボン酸成分に対して10モル以下であれば使用することができる。

炭素数2~8の脂肪族グリコールとしてはエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンテルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール等を挙げることができる。炭素数6~12の脂環族グリコールとしては1, 4-シクロヘキサジメタノール等を挙げることができる。

ビスフェノールAのエチレンオキサイドあるいはプロピレンオキサイド付加物としてはフェノール性ヒドロキシル基当り1~4個のエチレンオキサイドあるいはプロピレンオキサイド付加物を挙げることができる。分子量としては316~700の範囲内のものである。分子量が316未満の場合フェノール性ヒドロキシル基が残存することによりポリエステル樹脂の重合性が大巾に低下する。一方分子量が700を越えると機械的強度や密着性が低下してくる。炭素数2~8の脂肪族グリコールまたは/および炭素6~12の脂環族グリコールまたは/およびビスフェノールAのエチレンオキサイドあるいはプロピレンオキサイド付加物は全ポリオール成分に対して90~100モル%である。

また必要によりトリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の3官能以上のポリオールが全ポリオール成分に対して10モル%以下であつてもよい。さらにポリアルキレングリコール、特に分子量106~10,000のポリエチレングリコールは必要により全ポリオール成分に対して5重量%以下であれば使用してもよい。ポリアルキレングリコール、特にポリエチレングリコールが5重量%を越えるとポリエステル樹脂の耐水性および密着性を極端に低下させる。

スルホン酸金属塩基含有芳香族ジカルボン酸としてはスルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、5-(4-スルホフェノキシ)イソフタル酸等の金属塩をあげることができる。金属塩としてはLi, Na, K, Mg, Ca, Cu, Fe等の塩が挙げられる。特に好ましいものとしては5-ナトリウムスルホイソフタル酸である。スルホン酸金属塩基含有芳香族ジカルボン酸は全ジカルボン酸成分に対して0.5~10モル%であり、好ましくは全ジカルボン酸成分に対して1.0~6モルの範囲である。スルホン酸金属塩基含有芳香族ジカルボン酸を全く使用しない場合はポリエステル樹脂の水に対する分散性は非常に悪い。該金属塩基含有芳香族ジカルボン酸の量が増加するに従つて良好な分散性を示すようになる。しかしながら10%モル%を越えると得られたポリエステル樹脂の水に対する分散性自体は良好であるが、これを塗布し乾燥した後に得られる皮膜の耐水性は非常に劣つたものとなる。

本発明のポリエステル樹脂水系分散体に用いられる水と相溶性のある有機化合物(B)は20°Cで1ℓの水に対する溶解度が20g以上の有機化合物であり、具体的には脂肪族および脂環族のアルコール、エーテル、エステル、およびケトン化合物等が挙げられる。具体的には例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール等の一価アルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、n-ブチルセロソルブ、3-メチル-3-メトキシブタノール、n-ブチルセロソルブ

アセテート等のグリコール誘導体、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、酢酸エチル等のエステル類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロオキタノン、シクロデカノン、イソホロン等のケトン類などである。特に好ましいのはn-ブチルセロソルブ、エチルセロソルブ、イソプロパノール等である。これらの水と水溶性のある有機化合物は単独または2種以上を併用することができる。これらの水と相溶性のある有機化合物は沸点60~200°Cの範囲であることが必要である。沸点が60°Cに達しない場合はポリエステル樹脂をこの有機化合物に混合または溶解させるに十分な温度を保つことが困難である。さらに沸点が200°Cを越えると得られた水系分散体を塗布した後、速い乾燥性が得られない。また水溶性化合物としてアミド系あるいはスルホン酸エステル系化合物を用いた場合は乾燥性が劣ると同時に水系分散体の貯蔵安定性が劣つたものとなつてしまう。

本発明におけるポリエステル樹脂水系分散体は(A)ポリエステル樹脂と(B)水と相溶性のある有機化合物とを50~200°Cであらかじめ混合し、これに(C)水を加えるかあるいは(A)と(B)との混合物を水に加え、40~120°Cで攪拌することにより製造される。あるいは(C)水と(B)水と相溶性のある有機化合物との混合溶液中へ(A)ポリエステル樹脂を添加し、40~100°Cで攪拌して分散させる方法によつても製造される。

いずれの方法においても(A)ポリエステル樹脂、(B)水と相溶性のある有機化合物および(C)水の配合比は水系分散体の性能を保持するうえで重要な要素であり、式1および2の配合比を満たすことが必要である。

$$\text{式1)} \quad (A)/(B)/(C) = 10 \sim 70 / 2 \sim 40 / 20 \sim 88$$

(重量比)

$$\text{式2)} \quad 0.02 \leq [(B)/(B)+(C)] \leq 0.66$$

(重量比)

水系分散体中に含まれる(A)ポリエステル樹脂の配合比が水系分散体に対して10重量%に達しない場合または70重量%を越える場合は水系分散体の粘度が低くまたは高くなり過ぎ好ましくない。水系分散体に含まれる(B)水と相溶性のある有機化合物の配合比が水系分散体に対して2重量%に満たない場合は分散性が劣り、粒子径1μ以下の安

定な水系分散体を得られにくく、40重量%を越えると乾燥性が低下し好ましくない。特に好ましくは(B)と相溶性のある有機化合物の配合比は水系分散体に対して30重量%以下である。

(B)水と相溶性のある有機化合物が(B)該化合物と(C)水との合計に対して、2重量%に満たない場合は(A)ポリエステル樹脂が分散しなくなり、66重量%を越えると、水系分散体の乾燥性が低下し、好ましくない。

本発明の水系分散体はそのままでも使用されるが、さらに架橋剤であるアミノ樹脂、エポキシ化合物およびイソシアネート化合物の群より選ばれた1種以上の化合物を配合して使用することができる。

アミノ樹脂としては例えば尿素、メラミン、ベンゾグアナミン等のホルムアルデヒド付加物、さらには炭素数が1~6のアルコールによるアルキル化合物をあげることができる。また必要によりホルマリンの併用により好ましい効果をあげること

もできる。  
エポキシ化合物としてはビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、水素化ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、オルソフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、p-オキシ安息香酸グリシジルエステルエーテル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、コハク酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、セバシン酸ジグリシジルエステル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルおよびポリアレキレングリコールジグリシジルエーテル類、トリメリット酸トリグリシジルエステル、トリグリシジルイソシアヌレート、1, 4-ジグリシジルオキシベンゼン、ジグリシジルジメチルヒダントイン、ジグリシジルエチレン尿素、ジグリシジルプロピレン尿素、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールエタンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリ

シジルエーテル、グリセロールアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル等を挙げることができる。

さらにイソシアネート化合物としては芳香族、脂肪族、芳香脂肪族のジイソシアネート、3価以上のポリイソシアネートがあり、低分子化合物、高分子化合物のいずれでもよい。たとえばテトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートの3量体などのイソシアネート化合物、あるいはこれらのイソシアネート化合物の過剰量と、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ソルビトール、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の低分子活性水素化合物又は各種ポリエーテルポリオール類、ポリエステルポリオール類、ポリアミド類等の高分子活性水素化合物などを反応させて得られる末端イソシアネート基含有化合物等が挙げられる。

イソシアネート化合物としてはブロック化イソシアネートであつてもよい。イソシアネートブロック化剤としては、たとえばフェノール、チオフエノール、メチルチオフエノール、エチルフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、ニトロフェノール、クロロフェノール等のフェノール類、アセトキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等のオキシム類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、エチレンクロルヒドリン、1, 3-ジクロロ-2-プロパノール等のハロゲン置換アルコール類、 $\alpha$ -ブタノール、 $\gamma$ -ペンタノール、 $\epsilon$ -ブタンチオール等の第3級アルコール類、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\delta$ -バレロラクタム、 $\gamma$ -ブチロラクタム、 $\beta$ -プロピルラクタム等のラクタム類が挙げられ、その他にも芳香族アミン類、イミド類、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル、マロン酸エチルエステル等の活性メチレン化合物、メルカプタン類、イミン類、尿素類、ジアリール化合物類、重亜硫酸ソー

ダなども挙げられる。ブロック化イソシアネートは上記イソシアネート化合物とイソシアネートブロック化剤とを従来公知の適宜の方法により付加反応させて得られる。

これらの架橋剤には硬化剤、あるいは促進剤を併用することもできる。架橋剤の配合方法としては(A)ポリエステル樹脂に混合する方法、直接水系分散体に配合する方法、さらにあらかじめ(B)水溶性有機化合物または(C)水との混合物に溶解または分散させる方法等があり、架橋剤のの種類により任意に選択することができる。

ポリエステル樹脂水系分散体には顔料、触媒、各種添加剤を必要により配合してもよい。

金属、プラスチックあるいは繊維からなる被塗装材に本発明のポリエステル樹脂水系分散体を塗布する方法としては、ロールコーター、バーコーター、スプレーコーター等の公知手段により行なう。ポリエステル樹脂水系分散体の塗布層は0.5~20 $\mu$ 、好ましくは1~10 $\mu$ である。

本発明で用いられる無溶剤型ポリエステル樹脂はジカルボン酸成分のうち少くとも40モル%がテレフタル酸からなり、テレフタル酸以外のジカルボン酸としてはイソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、オルソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、*p*-オキシ安息香酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸、コハク酸、アジピン等、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸等を挙げることができる。テレフタル酸が40モル%未満の場合、得られた被膜の外観は機械的強度、耐溶性剤、耐温水性等が劣つたものとなる。

一方、グリコール成分としては炭素数2~8の脂肪族グリコールからなり、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2, 2, 4-トリメチル1, 5-ペンタンジオール等を挙げることができる。

本発明の無溶剤性のポリエステル樹脂はテレフタル酸を40%モル%以上含むジカルボン酸と炭素数2~8の脂肪族グリコールとから得られるが硬化剤との反応性を向上するためにポリエステル樹脂中に3官能以上のポリカルボン酸および/また

はポリオールを共重合することができる。3官能以上のポリカルボン酸としては無水トリメリット酸、無水ポリメリット酸等を挙げることができ、ポリオールとしてはグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール等を挙げることができるが、これらの3官能以上のポリカルボン酸および/またはポリオールは全カルボン酸および/または全ポリオールに対して10モル%以下の範囲で使用する事ができる。またポリエステル樹脂の柔軟性を向上するために全ポリオールに対して10モル%以下の分子量600~4,000のポリテトラメチレングリコールを使用することもできる。

本発明の無溶剤型ポリエステル樹脂は熱可塑性あるいは熱硬化性いずれの形でも積層することができ、エクストルーダーによる押出し方式あるいは粉体化した樹脂を流動浸漬法あるいは静電塗装法により塗布し、後加熱により塗膜を形成することもできる。

本発明の無溶剤型ポリエステル樹脂は熱硬化型としても使用することができ、この場合公知の架橋剤を配合した後、塗布することにより使用される。公知の架橋剤としては、ε-カプロラクタム、フェノール等でブロックされたポリイソシアネート化合物、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、グリシジルイソシアヌレート等の分子内に2ヶ以上のエポキシ基を含有する化合物、ヘキサメトキシメチルメラミン等のアミノ樹脂および無水ピロメリット酸等のポリ酸無水物化合物等を挙げることができる。

本発明で用いられるポリエステルフィルムはジカルボン酸成分のうち、少くとも70モル%がテレフタル酸からなり、グリコール成分のうち、少くとも70モル%がエチレングリコールまたは1,4-ブタンジオールからなるポリエステルの未延伸または一軸もしくは二軸延伸フィルムである。テレフタル酸以外のジカルボン酸およびエチレングリコールまたは1,4-ブタンジオール以外のグリコールとしては、前記無溶剤型ポリエステル樹脂のジカルボン酸およびグリコールと同様のものが例示される。

本発明の無溶剤型のポリエステル樹脂またはポリエステルフィルムを、前記ポリエステル樹脂水系分散体を塗布した金属、プラスチックあるいは

繊維に積層する方法としてはエクストルージョンラミネート、粉体塗装、フィルムラミネート等の公知の方法がある。無溶剤型ポリエステル樹脂またはポリエステルフィルムの膜厚は5~300μ、好ましくは20~150μである。

無溶剤型のポリエステル樹脂またはポリエステルフィルムには顔料、触媒、各種添加剤などを配合してもよい。

本発明ではポリエステル樹脂水系分散体を下塗り剤として使用し、その上に無溶剤型ポリエステル樹脂またはポリエステルフィルムを積層することにより、耐久性、密着性、耐水性を著しく向上させた積層物が得られる。

本発明の積層物の用途としては、パイプ、フェンス、塗装鋼板等の屋外建材、ホットメルト接着剤、などがある。

以下に実施例によつて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例中、単に部とあるのは重量部を示す。

種々の特性の評価は下記の方法に従った。

- 1 分子量 分子量測定装置(日立製作所製115形)を使用し測定した。
- 2 軟化点および結晶融点 全自動融点測定装置(METTLER社製MODEL FP-1)を使用し測定した。
- 3 密着性 ASTM D-3359に準拠した。
- 4 エルクセン値 JIS Z-2247に準拠した。
- 5 耐水性 JIS 5400に準拠した。
- 6 耐蝕性 JIS Z-2371に準拠した。

#### 製造例 1

ジメチルテレフタレート970部、エチレングリコール546部、ネオンベンチルグリコール229部、酢酸亜鉛0.44部および三酸化アンチモン0.43部を反応容器に仕込み、140°C~220°Cで3時間かけてエステル交換反応を行つた。220°C~260°Cで30分間かけて反応容器を5 mm Hgまで減圧にし265°Cで0.1~0.3 mm Hg下90分間重縮合反応を行つた。得られたポリエステル樹脂(A-1)は分子量20,000、軟化点175°Cの淡黄色透明な樹脂でNMRによる組成分析の結果ポリエステル樹脂(A-1)の組成はテレフタル酸100モル%、エチレングリコール68モル%、ネオベンチルグリコー

ル32モル%であつた。

さらに第1表に示した原料を用いる以外は同様  
にしてポリエステル樹脂(A-2)~(A-7)\*

\*を得た。それらの特性値は第1表に示した通りであつた。

第 1 表

組成成分(モル%) および特性値		本発明のポリエステル樹脂					比較ポリエステル樹脂	
		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
ポリカルボン酸分	テレフタル酸	100	85	66	64	95		20
	イソフタル酸		15	12			100	
	アジピン酸			22	36			80
	無水トリメリット酸					5		
ポリオール成分	エチレングリコール	68	100	28	32	65	70	
	1,4ブタンジオール			72	65			100
	ネオペンチルグリコール	32				35	30	
	ポリテトラメチレングリコール (Mw=1,000)				3			
特性値	融点(°C)	—	216	138	122	—	—	74
	軟化点(°C)	175	—	—	—	82	165	—
	分子重	20,000	18,000	20,000	22,000	2800	19,000	18,000
	分							

## 製造例 2

ジメチルテレフタレート95部、ジメチルイソフタレート95部、エチレングリコール71部、ネオペンチルグリコール110部、酢酸亜鉛0.1部および三酸化アンチモン0.1部を反応容器に仕込み140°C~220°Cで3時間かけてエステル交換反応を行った。次いで、5-ナトリウムスルホイソフタル酸6.0部を添加し、220°C~260°Cで1時間かけてエ

ステル化反応を行った後、240~270°Cで減圧下(10~0.2mmHg)で2時間かけて重縮反応を行い、分子量19,500、軟化点160°Cのポリエステル樹脂(B-1)を得た。

さらに第2表に示した原料を用いる以外は全く同様にしてポリエステル樹脂(B-2)~(A-6)を得た。それらの特性値は第2表に示した通りであつた。

第 2 表

組成成分(モル%) および特性値		本発明のポリエステル樹脂				比較ポリエステル樹脂	
		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6
ポリカルボン酸分	テレフタル酸	49	49	43	50	50	
	イソフタル酸	49	48	20	10	50	88
	5-ナトリウムスルホイソフタル酸	2	3	2	2		12
	アジピン酸			30	36		
ポリオール成分	無水トリメリット酸			5	2		
	エチレングリコール	40	48		70	40	
	ネオペンチルグリコール	60		45	30	60	
	DA-350※1)		52				
特性値	シクロヘキサジメタノール			55			100
	ジエチレングリコール						
	軟化点(°C)	160	178	74	—	157	—
	分子重	19,500	16,000	3,100	5,200	18,300	20,100

※1) ビスフェノールA 1モルにエチレンオキサイド2.5モル付加物

(日本油脂製)



## 実施例 1

ポリエステル樹脂 (B-1) 300部と n-ブチルセロソルブ 140部とを容器中に仕込み、150~170°Cで約3時間攪拌し、均一で粘調な溶融液を得た後、激しく攪しながら水560部を徐々に添加し、約1時間後に均一で淡青白色の水系分散体 (C-1) を得た。

得られた水系分散体 (C-1) に対して水溶性メラミン樹脂スミマル M-50W (住友化学工業製) 35部を加え、均一に混合した後、表面を磷酸亜鉛処理した0.8mm厚の冷間圧延鋼板上にロールコーターを用いて塗膜厚が10μになるように塗布し、100°Cで5分間乾燥した後、240°C1分間硬化を行つた。次にこの塗膜上にポリエステル樹脂 (A-2) をエクストルダを用いて240°Cで膜厚が50μになるように塗布し塗装鋼板を得た。この塗装鋼板の塗膜試験を行つたところ第3表に示すとおり、優れた機械強度、耐水性、耐蝕性を有していた。

## 実施例 2

実施例1と同様の方法によりポリエステル樹脂 (B-2) 300部と n-ブチルセロソルブ 80部、シクロヘキサノン 60部に溶解後、水560部中へ徐々に添加し水系分散体 (C-2) を得た。

得られた水系分散体 (C-2) に対して水溶性メラミン樹脂スミマル M-50W 45部、および固型分50重量%の酸化チタン (R-930、石原産業製) のエチレングリコール均一分散液 100部を加え均一に混合した後、表面を磷酸亜鉛処理した0.8mm厚の冷間圧延鋼板上に塗膜厚が10μとなるよう塗布し100°Cで5分間乾燥した後、240°Cで1時間硬化を行つた。

次にこの塗膜上にあらかじめ酸化チタン20重量%溶融混合されたポリエステル樹脂 (A-1) をエクストルダを用いて220°Cで膜厚が70μになるよう塗布し塗装鋼板を得た。この塗装鋼板の塗膜試験を行つたところ第3表に示すとおり、優れた機械強度、耐水性、耐蝕性を有していた。

## 実施例 3

実施例1と同様の方法によりポリエステル樹脂 (B-3) 300部を n-ブチルセロソルブ 70部、酢酸ブチル 30部に溶解後、水600部を徐々に添加し

水系分散体 (C-3) を得た。

得られた水系分散体 (C-3) に対して水溶性メラミン樹脂スミマル M-50W 40部を加え均一に混合した後、0.8mm厚の冷間圧延鋼板上にバーコーターを用いて塗膜厚が6μになるように塗布し、100°Cで5分間乾燥した後240°Cで1分間硬化を行つた。

次にこの塗膜上にポリエステル樹脂 (A-5) 1000部、クロスリンキングエージェント U-1 (バイエル社製) 200部、酸化チタン 400部、ポロフロ (共栄社油脂化学工業製) 5部およびジブチルチンジラウレート 3部を溶融混合後微粉碎して得た粉末塗料をランズバーク社製静電塗装機により膜厚50μになるように塗布し、180°C20分間硬化を行い塗装鋼板を得た。この塗装鋼板の塗膜試験を行つたところ第3表に示すとおり優れた機械強度、耐水性、耐蝕性を有していた。

## 比較例 1

水系分散体を塗布することなく磷酸亜鉛処理した0.8mm厚の冷間圧延鋼板上にポリエステル樹脂 (A-2) をエクストルダを用いて240°Cで膜厚が50μになるように塗布し塗装鋼板を得た。この塗装鋼板の塗膜試験を行つたところ充分な密着性が得られずしかも耐蝕性も悪かつた。

## 比較例 2

実施例1と同様の方法によりポリエステル樹脂 (B-5) 300部をブチルセロソルブ 140部に溶解した後、水560部を徐々に添加し均一な水分散体を得ようとしたがポリエステル樹脂が凝集し、安定な分散体を得られず鋼板へ塗布することができなかった。

## 比較例 3

実施例1と同様の方法によりポリエステル樹脂 (B-6) 300部を70~90°Cの温水700部に加え約3時間攪拌して均一な水溶液 (C-6) を得た。

得られた水系分散体 (C-6) に対して水溶性メラミン樹脂スミマル M-50W 35部を加え均一に混合した後、表面を磷酸亜鉛処理した0.8mm厚の冷間圧延鋼板上にロールコーターを用いて塗膜厚が10μになるように塗布し100°Cで5分間乾燥した後、240°Cで1分間硬化を行つた。次にこの塗膜上にポリエステル樹脂 (A-2) をエクスト



ルダールを用いて240℃で膜厚が50 $\mu$ になるように塗布し塗装鋼板を得た。この塗装鋼板の塗膜試験\*を行つたところ第3表に示すとおり耐水性、耐蝕性が不充なものであつた。

第 3 表

塗 膜 物 性	実 施 例			比 較 例		
	1	2	3	1	2	3
塗 膜 外 観	良 好	良 好	良 好	やや良好	水系分散体塗布不能	良 好
密 着 性	100/100	100/100	100/100	0/100		100/100
エリクセン値 (72 $\mu$ )	7<	7<	7<	7<		7<
耐 水 性 <sup>(※1)</sup>	100/100	100/100	100/100	0/100		0/100
耐 蝕 性 <sup>(※2)</sup> (72 $\mu$ )	1>	1>	1>	4.5		3.2

※1) 50℃ 300時間後の密着性を評価

※2) 40℃ 500時間後の侵蝕印で評価

#### 実施例 4

実施例1と同様にしてポリエステル樹脂 (B-4) 200部をブチルセロソルブ120部に溶解した後、水680を加え水系分散体 (C-4) を得た。

得られた水系分散体 (C-4) に対して水溶性メラミン樹脂スミテックスM-3 (住友化学工業製) 24部を加え均一に混合した後、ポリエステルスウェード布に1.0g/cm<sup>2</sup>となるよう塗布し100℃で5分間乾燥した後、160℃で5分間硬化を行つた。

次にこの塗布面にポリエステル樹脂 (A-3) をエクストルダールを用いて200℃で膜厚が50 $\mu$ になるように塗布し積層布を得た。

この積層布の層間接着力を測定するためポリエステル樹脂 (A-3) の面同志張り合わせ160℃3分間300g/cm<sup>2</sup>の圧力下接着を行ないT型はくり接着力を測定したところ3700g/cm<sup>2</sup>のはくり接着力が得られた。またこの試験片を家庭用洗濯機で70℃2時間水洗濯した後のT型はくり接着力は3490g/cm<sup>2</sup>、保持率94%であつた。

#### 実施例 5

実施例4と全く同一条件で水系分散体 (C-4) を塗布したポリエステルスウェード布にポリ

15 エステル樹脂 (A-4) を塗布し、T型剝離接着力を測定したところ2050g/cm<sup>2</sup>、70℃の温水洗濯後の剝離接着力1800g/cm<sup>2</sup>、保持率88%であつた。

#### 比較例 4

水系分散体 (C-4) を塗布することなく、ポリエステルスウェード布にポリエステル樹脂 (A-3) を実施例4と同一条件で塗布した。同一条件下で張り合わせ試験片を作成しT型剝離接着力を測定したところ3260g/cm<sup>2</sup>の剝離接着力が得られた。また70℃の温水洗濯後のT型剝離接着力は2120g/cm<sup>2</sup>、保持率は65%であつた。

#### 実施例 6

実施例1と同一の方法により得た水系分散体 (C-1) を亜鉛メッキ鋼板0.3厚上にロールコーターを用いて塗膜厚が8 $\mu$ になるように塗布し、100℃で10分間乾燥を行ない、続いてポリエチレンテレフタレートフィルム (厚さ50 $\mu$ ) を張り合わせ、200℃にて0.5kg/cm<sup>2</sup>の加圧下3分間接着を行つた。

得られた積層物は優れた美観、とりわけ透明性に優れ、密着性100/100、エリクセン値7mmを有していた。